

## 巯基棉富集海水中铜、铅、镉、锌、银、铋、钴和镍\*

何承顺\*\* 陈玲娣

(中国科学院南海海洋研究所, 广州)

### 提 要

用巯基棉可富集分离海水中的铜、铅、镉、锌、银、铋、钴和镍等8种元素。当pH值为7的海水通过巯基棉柱时8种元素可被富集,然后用3ml 2N HCl洗脱。回收率一般可达90—117%,相对标准偏差一般为6—12%。本法与双硫脲-甲基异丁基酮络合萃取原子吸收法测定的海水样品结果基本一致。

该富集方法装置简单,操作简便,可在船上直接进行,有利于大面积海洋调查。

海水中微量元素测定是海水分析化学中的重要工作之一。由于大量碱金属和碱土金属的存在,给直接测定 $\mu\text{g}/\text{l}$ 级的微量元素带来许多困难。又因含量太低,要想得到比较准确可靠的分析结果就需要进行富集分离。其方法有共沉淀法<sup>[5]</sup>、螯合溶剂萃取法<sup>[7,10]</sup>、离子交换法<sup>[6,8,11,12]</sup>等。一般说来,共沉淀法手续繁杂,易引入杂质,萃取要接触大量有机溶剂且富集倍数较小。

离子交换法富集海水中微量元素,大多数采用螯合树脂。本法是根据近几年相继使用巯基棉富集分离环境样品中微量元素的报道<sup>[1-4,9]</sup>,详细研究了富集海水中的铜、铅、镉、锌、银、铋、钴和镍等8种元素的条件。回收率一般可达90—117%,相对标准偏差一般为6—12%。该方法装置简单,操作简便,可在船上直接进行,适用于大量样品的分析,有利于大面积海洋调查。

## 一、实 验

### 1. 仪器和试剂

- (1) WSP-1型平面光栅摄谱仪;
- (2) 9W测微光度计;
- (3) 巯基棉富集装置: 500 ml分液漏斗,下端垂直连接一支巯基棉管。该管内径为6—8mm,长约100mm,一端拉细,均匀装入0.1g巯基棉;
- (4) 标准溶液: 贮备标准溶液——浓度为每ml含1mg。混合工作标准溶液——用贮备标准溶液逐步稀释。每ml含铜、银0.05 $\mu\text{g}$ ,钴、镍、铅、铋0.5 $\mu\text{g}$ ,锌、镉2.0 $\mu\text{g}$ ;

\* 山东海洋学院化学系潜婉英副教授审阅本文初稿并提出宝贵意见,谨此致谢。

\*\* 现已调到山东农业大学中心实验室工作。

收稿日期: 1982年12月21日。

(5) 巯基棉的制备: 在 500 ml 广口瓶中, 依次加入 50 ml 硫代乙醇酸 ( $\text{HS-CH}_2\text{-COOH}$ ), 35ml 乙酸酐, 16ml 醋酸 (36%), 0.15ml 浓硫酸, 5ml 蒸馏水, 混合均匀, 冷却后加入 15g 脱脂棉, 完全浸泡, 加盖后放于烘箱中, 在 40—45°C 下恒温 4 天(勿超过 45°C)。取出后, 用去离子水洗至中性, 摊在瓷盘中, 于 40—45°C 下烘干, 成品放于棕色广口瓶中保存备用;

(6) 2N 盐酸(优级纯);

(7) 0.5% (W/V) 硝酸锂缓冲剂溶液: 将 0.5g 硝酸锂溶于 100 ml 0.4N 硝酸中;

(8) 基体溶液: 每 ml 含镁 0.5mg, 钙 0.25mg;

所用水是二次去离子水。

## 2. 分析方法

(1) 标准曲线: 取 6 个石英坩埚, 各加入 0.2ml 基体溶液, 再分别加入混合工作标准溶液 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0ml, 在电炉上蒸至近干, 冷却后各加入 0.2ml 硝酸锂缓冲剂溶液溶解。取  $\phi 6\text{mm}$  石墨平头电极, 滴一滴 2% 聚苯乙烯苯溶液封闭剂, 干后将上述溶液全部滴在一对电极上, 红外灯烤干。用 0.2ml 0.2N 硝酸洗坩埚, 并滴在上述电极上, 烤干。摄谱前用电炉加热把封闭剂赶净。摄谱, 测光, 以背景为内标, 用 P 标尺, 以  $\Delta P\text{-log C}$  绘制标准曲线。

(2) 样品分析: 取 200ml (或 500ml) 海水样品于 500 ml 分液漏斗中, 用 1N NaOH (或 1N HCl) 调节 pH 值为 7, 放置片刻, 以 8—10 ml/min 的流速通过巯基棉。用少量去离子水荡洗分液漏斗二次。用玻璃棒挤压疏基棉, 用 2N 盐酸 3ml 洗提所吸附元素于坩埚中。在电炉上把洗提液蒸至近干。冷却后加入 0.2ml 硝酸锂缓冲剂溶液溶解。以下按标准曲线操作步骤。

(3) 光谱测定条件: 中心波段 3100 Å, 狭缝宽度 12 $\mu$ , 交流电弧电流 8A, 曝光时间 30S, 电极距 2mm。

AGFA-GEVAERT 感光板, A, B 显影液(20°C)显影 4 分钟, 定影至通透。

分析线和分析含量范围(取 200ml 水样)

元素	分析线 (Å)	分析含量范围 ( $\mu\text{g/l}$ )
Ag	3280.68	0.01—0.25
Cu	3273.96	0.01—0.50
Bi	3067.71	0.1—2.5
Co	3453.50	0.1—2.5
Ni	3050.81	0.2—5.0
Pb	2833.06	0.2—5.0
Zn	3345.02	1.0—20
Cd	3261.05	1.0—20

## 二、结果与讨论

### 1. pH 值对巯基棉吸附率的影响

表 1 结果表明, 样品的酸度对各元素吸附的影响有很大的差异。定量吸附的范围钴

表 1 pH 值对巯基棉吸附率的影响  
(200ml 海水加入混合标准溶液 0.5ml)

$\Delta P$ pH值 元素	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
Ni				67	117	113
Co			64	131	203	204
Zn			138	197	184	177
Cd			91	106	107	103
Pb			121	123	122	119
Cu		175	223	215	206	206
Ag	39	52	186	193	197	197
Bi	164	159	157	152	156	156

注: pH 值是用精密 pH 试纸测试。

和镍最窄, pH 7—8, 铋的范围最宽, pH 3—8。而锌和镉是 pH 6—8。铅、铜和银是 pH 5—8。锌、镉、铅、铜和银 5 种元素的定量吸附的起始 pH 值比文献报道的都有不同程度增大<sup>[3,4]</sup>。这可能由于海水是一个高浓度的氯化物体系, 氯离子与这 5 种离子都能形成较稳定的络合物, 影响了巯基棉对它们的吸附。在 pH 7—8 的范围可同时富集海水中的 8 种痕量元素。

## 2. 盐酸洗提剂浓度的选择

表 2 结果表明, 1N 盐酸可完全洗提银和铋。与文献中有关汞的结果比较<sup>[2]</sup>, 看出巯基棉对  $Hg^{2+}$  的结合力最强, 对  $CH_3Hg^+$ ,  $Ag^+$  和  $Bi^{3+}$  的结合力比较相近。而对铜、铅、锌、镉、钴和镍等 6 种离子的结合力较弱, 只要用 0.02N 盐酸就能完全洗提。要使 8 种元素同时完全洗提, 我们选择了 2N 盐酸。

## 3. 洗提剂用量的选择

在 200ml 海水中加入 2ml 混合工作标准溶液, 富集后用 2N 盐酸 1ml 洗提 5 次。实验结果表明, 镍、钴、锌、镉和铅等 5 种元素用 1ml 已完全洗提, 对吸附力较强的铜、银和铋用 2ml 也已完全洗提。因此, 我们选择洗提剂用量为 3ml。

## 4. 流速对吸附的影响

图 1 表明, 流速对巯基棉的吸附影响不大, 在较宽的流速范围内都能定量吸附。我们选定流速为 8—10ml/min。

## 5. 巯基棉的工作吸附量

表 3 结果表明, 0.1 g 巯基棉对高于正常海水浓度 100—1000 倍的海水都能同时定量

**表 2 盐酸洗提剂浓度的选择**  
(200ml 海水, 加入混合标准溶液 0.5ml, pH 值为 7)

元素	HCl(N)					
	0.02	0.1	0.5	1.0	2.0	3.0
Ni	107	98	97	114	112	96
Co	211	211	210	211	205	208
Zn	186	185	177	179	194	201
Cd	100	104	100	107	105	107
Pb	109	113	106	112	121	121
Cu	199	199	197	206	217	203
Ag			181	202	209	203
Bi			108	149	157	157

吸附, 因此, 对通常的多种微量元素分析, 0.1g 巯基棉已足够。

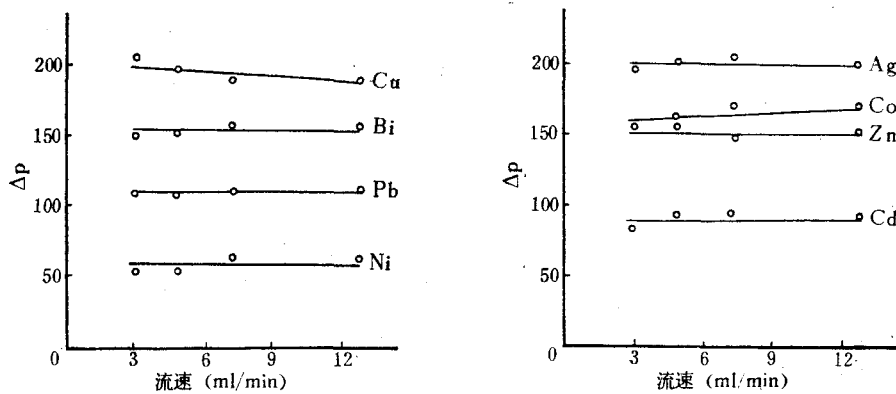


图 1 流速对吸附的影响

**表 3 巯基棉的工作吸附量**  
(200ml 海水, 0.1g 巯基棉, 流速约为 1 ml/min)

元素	Zn	Ni	Bi	Co	Pb	Cd	Ag	Cu
加入量 (mg)	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.01	0.01
回收率%	125	114	94	104	116	80	110	124

## 6. 光谱缓冲剂加入量的选择

溶液干渣法中加入一定量的缓冲剂可以使弧焰温度稳定、激发条件一致,有效地控制基体成份的变化。通常用低电离电位的碱金属作为缓冲剂效果较好。我们通过实验选用硝酸锂。加入一定量的硝酸锂不但会消除基体的干扰,还会增强一些元素的谱线黑度,即提高测定的灵敏度。但加入缓冲剂的量如果太高,又会使一些元素的灵敏度下降。根据图 2 的实验结果,我们选择硝酸锂缓冲剂的用量为 1.0mg。

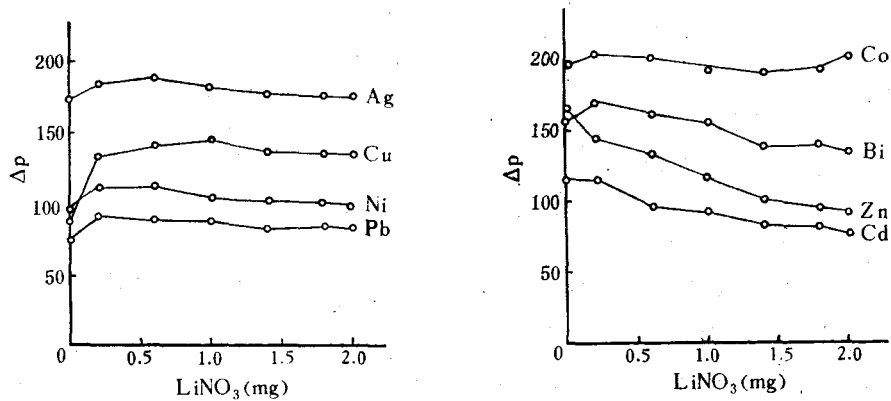


图 2 缓冲剂用量对测定结果的影响

### 7. 钙、镁对测定结果的影响

海水经富集后,钠、钾等碱金属完全不被巯基棉吸附而被分离。钙、镁等碱土金属有少部分被吸附,并被洗提剂洗下来,成为被测溶液中的主要成份。为此我们做了钙、镁对分析谱线的干扰实验。从图 3,4 结果看出,在一份试样中加入 1.0mg 硝酸锂缓冲剂,可以基本上消除钙含量在 0—0.2 mg 范围变化时对所测元素谱线的干扰以及镁含量在 0—0.2mg 范围变化时对 6 种元素谱线的干扰。钴和镍受镁的影响较大,干扰不能消除。因此,在标准系列中也加入了和海水样品的洗提液中含量大致相同的钙 0.05 mg 和镁 0.1mg,使基体效应基本一致,进一步消除对谱线的干扰。

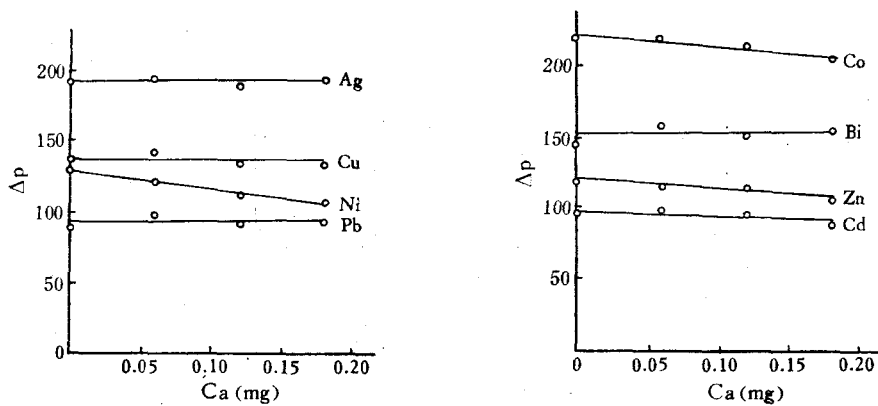


图 3 钙对测定结果的干扰

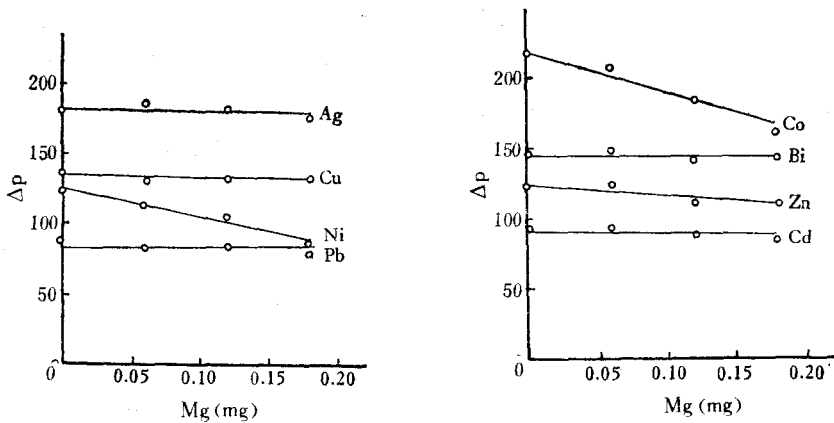


图 4 镁对测定结果的干扰

### 8. 摄谱条件的选择

电流 8A, 用最高一级标准, 5s 一次, 板动法, 做各分析元素的蒸发曲线。从蒸发曲线看出, 曝光时间选择 30s 已足够。

还做了电流为 6, 8, 10A 对分析谱线黑度的影响实验。实验结果表明, 在 6 至 10A 的范围内, 电流对谱线黑度影响不大。我们选择电流为 8A。

表 4 海水样品的测定和回收率

元 素	样品编号	样品含量 ( $\mu\text{g}$ )	加入量 ( $\mu\text{g}$ )	测得量 ( $\mu\text{g}$ )	回 收 率 (%)
Ag	A	0.0018	0.010	0.013	112
	B	0.0025	0.025	0.026	94
Cu	A	0.036	0.010	0.047	110
	B	0.061	0.025	0.085	96
Pb	A	0.18	0.25	0.44	104
	B	0.14	0.50	0.71	114
Bi	A	0	0.10	0.10	100
	B	0	0.25	0.28	112
Co	A	0	0.10	0.096	96
	B	0.03	0.25	0.27	96
Ni	A	0	0.10	0.075	75
	B	0.056	0.25	0.27	86
Cd	A	0	0.40	0.43	108
	B	0	1.00	1.17	117
Zn	A	1.7	0.4	2.1	100
	B	1.5	1.0	2.6	110

### 9. 海水样品的测定和回收率实验

取 200ml 海水,按上述分析步骤进行了 8 种元素的测定,并在该样品中加入不同量的元素进行测定,扣除样品中的含量,求出回收率,结果见表 4。

### 10. 方法精密度

取十个分液漏斗,每个装入 500ml 海水(为了使每种元素都能检测到,加入了适量的标准溶液),按上述分析步骤测得结果的精密度列于表 5。

因溶液干渣-发射光谱法本身的测定精密度较差,如采用原子吸收分光光度法或等离子体-发射光谱法测定,其测定结果的精密度以及回收率会更好。

表 5 精密度实验

元 素	Ag	Cu	Bi	Ni	Co	Pb	Zn	Cd
平均值 ( $\mu\text{g/l}$ )	0.042	0.17	0.44	0.24	0.32	1.2	5.3	1.9
标准偏差	0.0046	0.015	0.028	0.030	0.022	0.13	0.98	0.14
相对标准偏差(%)	10.9	8.8	6.4	12.5	6.9	10.8	18.5	7.4

### 11. 不同方法测定结果对照

为了进一步验证该分析方法的准确度,将本法与双硫脲-甲基异丁基酮络合萃取原子吸收法测定的海水样品结果进行了对照<sup>1)</sup>。本方法是按上述步骤富集后将洗提液于 10ml 容量瓶中定容,取 1ml 于坩埚中,剩余 9ml 全部转移到另一个坩埚中,然后分别蒸干,溶解并络合萃取。锌用火焰原子吸收法测定;铜、镉、铅是用无火焰原子吸收法测定。

试剂空白对测定结果的准确度影响较大,要得到比较准确的测定结果,试剂空白必须降低。为此将巯基棉先用 1 N HCl 洗涤,然后再用蒸馏水洗至中性使用。0.1g 巯基棉用 3 ml 2N HCl 洗提后测定空白,6 次结果的平均值如下:铜为 0.033  $\mu\text{g}$ ,铅为 0.04  $\mu\text{g}$ ,锌为 0.3  $\mu\text{g}$ ,银、铋、镉、钴和镍都低于检出下限。

表 6 结果对照

样品编号	1*		2*		3*		4*		
	溶剂萃取	巯基棉	溶剂萃取	巯基棉	溶剂萃取	巯基棉	溶剂萃取	巯基棉	
测 定 结 果 ( $\mu\text{g/l}$ )	Cu	6.0	5.1	2.5	1.2	3.5	3.8	2.5	1.2
	Pb	11.0	6.1	10.0	4.1	1.5	1.4	6.5	3.6
	Zn	152	221	80	66	124	131	84	59
	Cd	0.4	<1.0	0.3	<1.0	0.3	<1.0	0.4	<1.0
	Ag		0.45		0.45		0.30		0.20
	Bi		<0.1		<0.1		<0.1		<0.1
	Ni		1.6		0.9		0.7		1.1
	Co		<0.1		<0.1		<0.1		<0.1

注: 该海水样品为粤东近岸水,盐度分别如下: 1\* 为 19.55‰, 2\* 为 24.8‰, 3\* 为 23.8‰, 4\* 为 23.9‰。

1) 原子吸收的结果是由我所梁自强、黄贻誌同志提供。

### 三、小 结

1. 海水样品中微量元素在贮存、运输过程中易损失和被污染,给测定结果带来较大误差。本富集方法装置简单,操作方便,可在船上直接进行。富集后样品体积大大缩小,易保存而不易损失和被污染。还可同时进行多元素富集,大大提高了分析速度。有利于大面积海洋调查。

2. 本法回收率,除镍较低外,其余7种元素在94—117%。相对标准偏差,除锌较高外,其余元素在6—12%,可达到微量元素分析的要求。本法与双硫脲-甲基异丁基酮络合萃取原子吸收法测定的海水样品结果基本一致。采用该法可成功地测定海水中铜、铅、锌、镉、银、铋、钴和镍等微量元素。

### 参 考 文 献

- [1] 王书海,1979. 巯基棉-气相色谱法分析水、土、生物等样品中的甲基汞。环境科学 4: 36—41。
- [2] 何承顺、周开富、张观希,1981. 巯基棉富集冷原子吸收法对海水中微量汞的测定。海洋与湖沼 12(1): 33—40。
- [3] 吴敦虎、鞠翠香,1981. 巯基棉-阳极溶出法测定水中痕量镉。分析化学 9(1): 59—60。
- [4] 俞穆清、刘桂琴,1981. 巯基棉纤维对多种微量元素吸附性能的研究。环境科学学报 1(2): 180—189。
- [5] Boyle, E. A. and J. M. Edmond, 1977. Determination of copper nickel and cadmium in sea water by A P D C chelate co-precipitation and flameless atomic absorption spectrometry. *Ann. Chim. Acta* 91(2): 189—197.
- [6] Florence, T. M. and G. E. Batley, 1976. Trace metals species in sea water I. Remove of trace metals from sea water by a chelating resin. *Talanta* 23(3): 179—186.
- [7] Jan, T. K. and D. R. Young, 1978. Determination of microgram amounts of some transition metals in sea water by methyl isobutyl ketone—Nitric acid successive extraction and flameless atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chem.* 50(9): 1250—1253.
- [8] Kingston, H. M. and I. L. Barness, 1978. Separation of eight transition elements from alkali and alkaline earth elements in estuarine and sea water with chelating resin and their determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.* 50(14): 2064—2070.
- [9] Nishi, S., Y. Horimoto, and R. Kobayashi, 1971. Identification and determination of trace amounts of organic mercury. Intern. Symposium on Identification and Measurement of Environmental pollutants. p. 202.
- [10] Sturgeon, R. E., S. S. Berman, A. Desaulniers, et al., 1980. Preconcentration of trace metals from sea water for determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta* 27 (2): 85—94.
- [11] ———, ———, S. N. Willie, 1981. Preconcentration of trace elements from sea water with silica-immobilized 8-hydroxyquinoline. *Anal. Chem.* 53(14): 2337—2340.
- [12] ———, ———, ———, 1982. Concentration of trace metals from sea water by complexation with 8-hydroxyquinoline and adsorption on C<sub>18</sub>-bonded silica gel. *Talanta* 29(3): 167—171.



## ENRICHMENT OF Cu, Pb, Zn, Cd, Ag, Bi, Co AND Ni FROM SEA WATER WITH SULFHYDRYL COTTON

He Chengshun and Chen Lingdi

(*South China Sea Institute of Oceanology, Academia Sinica, Guangzhou*)

### ABSTRACT

In this paper a simple method for the enrichment of trace elements from sea water is described.

The present method utilizes sulfhydryl cotton prepared in the laboratory to enrich copper, lead, cadmium, zinc, silver, bismuth, cobalt and nickel in the sea water. The condition of enrichment was investigated. The pH of the sea water was adjusted to 7.0 with 1 N NaOH (or 1 N HCl) and then let it pass (at  $\approx 8-10$  ml min<sup>-1</sup>) through a sulfhydryl cotton column (10 cm $\times$ 7 mm). The column was eluted with 3 ml of 2 N HCl. The eluted solution was then determined by atomic emission spectrometry. Owing to the simplicity of apparatus and convenience of operation, the present method of enrichment is suitable for operating on board ship.

The coefficient of variation for 0.042  $\mu\text{g l}^{-1}$  of silver was 10.9%, for 0.17  $\mu\text{g l}^{-1}$  of copper was 8.8%, for 0.44  $\mu\text{g l}^{-1}$  of bismuth was 6.4%, for 0.24  $\mu\text{g l}^{-1}$  of nickel was 12.5%, for 0.32  $\mu\text{g l}^{-1}$  of cobalt was 6.9%, for 1.2  $\mu\text{g l}^{-1}$  of lead was 10.8%, for 5.3  $\mu\text{g l}^{-1}$  of zinc was 18.5% and for 1.9  $\mu\text{g l}^{-1}$  of cadmium was 7.4%. The recovery percentage of these eight elements were about 85—117%.

Result obtained was the same as compared with the atomic absorption spectrometry method after extraction of dithizonemethyl isobutyl ketone.